Перевод с английского статьи “STM observation of a box-shaped graphene nanostructure appeared after mechanical cleavage of pyrolytic graphite” (R. V. Lapshin, Applied Surface Science, volume 360, part B, pages 451-460, 2016, свободный доступ на веб-сайтах http://www.nanoworld.org/homepages/lapshin/publications.htm и http://www. niifp.ru/staff/lapshin/)

Наблюдение на СТМ коробчатой наноструктуры из графена, возникшей при механическом скалывании пиролитического графита

Р. В. Лапшин[а, б]

[а]*НИИ Физических проблем им. Ф. В. Лукина, Лаборатория твердотельной нанотехнологии, Россия, 124460, г. Москва, г. Зеленоград*

[б]*Московский институт электронной техники, Отдел фоточувствительных нано- и микросистем, Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград*

Электронная почта: rlapshin@gmail.com

Дано описание объёмной коробчатой графеновой наноструктуры (КГНС), образовавшейся/обнажившейся при механическом скалывании высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). Обнаруженная наноструктура представляет собой многослойную систему параллельных полых каналов с четырёхугольным поперечным сечением, расположенных вдоль поверхности. Толщина стенок/граней каналов примерно равна 1 нм. Характерная ширина граней каналов составляет порядка 25 нм, длина каналов – от 390 нм и более. Изучение найденной наноструктуры с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) позволяет сделать вывод о том, что путём механического сжатия, изгиба, расщепления и сдвига поверхностных слоёв графита возможно создание объёмных конструкций из графена подобных обнаруженной. Отличительными чертами таких конструкций являются: простота способа получения, малая площадь контакта между графеновыми плоскостями и подложкой, большая площадь поверхности, нанометровые поперечные размеры каналов, большое аспектное отношение. Возможные области применения: сверхчувствительные датчики, высокоэффективные каталитические ячейки, наноканалы для манипулирования ДНК, наномеханические резонаторы, каналы умножения электронов, сорбенты большой ёмкости для хранения водорода.

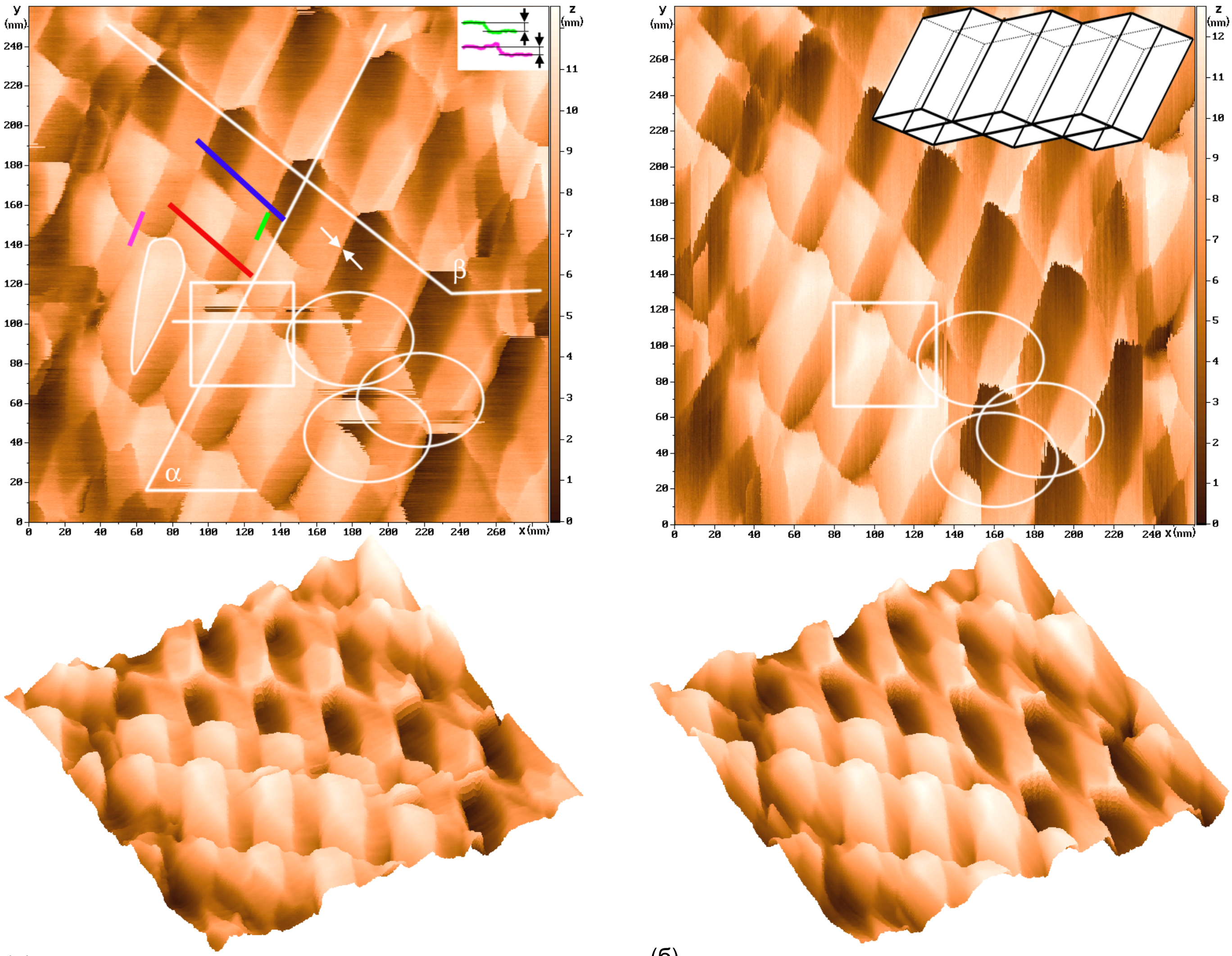
Ключевые слова: графит, высокоориентированный пиролитический графит, ВОПГ, скалывание, расслоение, графен, графеновая наноструктура, наноканал, нанопора, сканирующий туннельный микроскоп, СТМ, нанотехнология

1. Введение

С момента открытия графена и до настоящего времени было предложено несколько способов его приготовления [1, 2, 3, 4, 5]. Среди предложенных способов следует выделить способ механического отслоения графеновых плоскостей от высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) [1, 5], поскольку механическое отслоение графеновых плоскостей, по-видимому, лежит в основе механизма возникновения объёмной коробчатой графеновой наноструктуры (КГНС), описываемой в настоящей работе.

На Рис. 1 представлена необычного вида поверхность ВОПГ, возникшая либо обнажившаяся в результате механического скалывания [6]. Как правило, после скалывания ВОПГ образуются плоские атомарно-гладкие области размером от нескольких сотен нанометров до нескольких микрон [7]. В рассматриваемом случае поверхность графита представляет собой многослойную систему параллельных полых каналов, плоские грани/стенки которых, по-видимому, являются листами графена.

В работе [8] описана периодическая микроструктура, возникающая при механическом скалывании ВОПГ. Микроструктура представляет собой систему параллельных складок, периодически повторяющихся через примерно 100 мкм. Ширина области складки составляет около 2 мкм. Микроструктура состоит из нескольких слоёв графита и простирается на глубину 1-2 мкм. Микроструктура и обнаруженная наноструктура имеют сходные черты – обе структуры являются протяжёнными в одном измерении, периодически повторяются, складки структур образуются поперёк фронта скалывания, в структурах наблюдается сдвиг слоёв и образование каналов с четырёхугольным поперечным сечением. Найденные сходства могут указывать на сходность процессов



(а) (б)

Рис. 1. Объёмная коробчатая наноструктура из графена. Наноструктура представляет собой многослойную систему параллельных полых каналов, поперечное сечение которых имеет форму близкую к параллелограмму. На вставке к части б рисунка дано схематичное представление наноструктуры. Толщина стенок/граней (показана белыми/чёрными стрелками) каналов наноструктуры составляет около 1 нм. СТМ-изображение 512×512 точек получено на воздухе в режиме постоянного тока, $U_{тун}$=50 мВ (плюс на образце), $I_{тун}$=890 пА. Направление быстрого сканирования совпадает с осью (а) *x*, (б) *y*. Участки структуры внутри овалов оказались сильно деформированными после изменения направления быстрого сканирования с *x* на *y*. Направление ориентации каналов α=62.7°, направление ориентации срезов граней открытых каналов β=143.8°.

формирования этих поверхностных структур, т. е. на масштабируемость самого явления при переходе от микронных размеров складки к нанометровым.

Основные цели представленной работы:

(1) Демонстрация факта существования КГНС.
(2) Анализ размеров и морфологии элементов КГНС.
(3) Разработка вероятного механизма (качественной модели) формирования КГНС.
(4) Краткая оценка перспективности возможных приложений КГНС (для обоснования необходимости дальнейших исследований).

Теоретический анализ и компьютерное моделирование обнаруженной наноструктуры, а также попытки её воспроизведения планируется выполнить на следующих этапах исследований. На основе изучения КГНС определены возможные области её применения: датчики, каталитические ячейки, наноканалы жидкостных устройств, наномеханические резонаторы, каналы умножения электронов, ёмкости для хранения водорода и некоторые др.

Используемые далее понятия стенки и грани канала близки друг другу. Под стенкой, как правило, будет пониматься плоская поверхность общая для двух смежных каналов; гранями канала будем обычно называть наружные плоские поверхности самого верхнего слоя каналов.

2. Образец и метод измерений

В качестве образца использовался ВОПГ (НИИ Графит, Россия) с углом разориентации кристаллитов 0.8° (плотность 2.24 г/см^3, содержание углерода 99.999%). Образец представляет собой полоску 2×4 мм толщиной 0.3 мм. Для скалывания использовалась электроизоляционная липкая лента (KLL, Тайвань) из поливинилхлорида толщиной 0.13 мм. Изображения КГНС 512×512 точек получены на сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) Солвер™ P4 (производитель НТ-МДТ, Россия) на воздухе при комнатной температуре в режиме постоянного тока. Напряжение смещения образца относительно иглы 50 мВ, туннельный ток 890 пА. В качестве иглы использовалась проволока NiCr диаметром 0.3 мм, срезанная механически. Характерный уровень шума туннельного тока в ходе измерений составлял порядка 20 пА (от минимума до максимума).

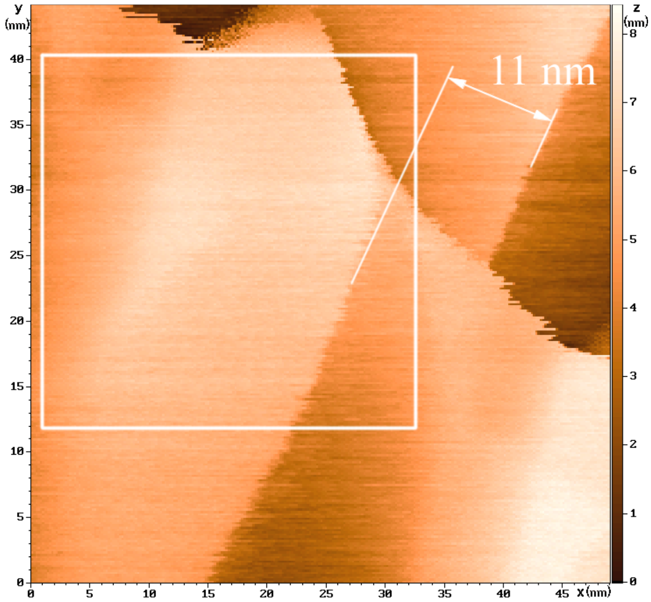


Рис. 2. Увеличенное изображение верхней грани канала коробчатой наноструктуры. Толщина верхнего слоя графена около 1 нм (см. сечение пурпурного цвета в аналогичном месте на Рис. 1а). Латеральный сдвиг верхнего слоя графена относительно нижележащего составляет 11 нм. Направление быстрого сканирования – ось *x*.

3. Экспериментальные наблюдения

На малую толщину стенок/граней обнаруженной наноструктуры указывают следующие экспериментальные факты. Во-первых, непосредственное измерение толщины стенки (см. белые стрелки на Рис. 1а) “открытого” канала даёт размер порядка 1 нм (открытым называется канал, у которого отсутствуют верхние грани). Во-вторых, непосредственное измерение толщины грани (см. чёрные стрелки на вставке) также даёт размер порядка 1 нм.

В третьих, в ходе растрового сканирования игла СТМ уже при туннельных токах <1 нА на отдельных участках, по-видимому, вызывает пластическую деформацию коробчатой наноструктуры, что может происходить только в случае достаточно тонких граней/стенок наноструктуры. В частности, одним из возможных проявлений такой деформации является уплощение верхних граней коробчатой структуры. Уплощение выглядит как заметное уменьшение наклона грани наноструктуры. В качестве примера, на Рис. 1а одно из таких мест обведено криволинейным контуром. На гранях соседних каналов хорошо видны сходные образования. На Рис. 2 взятая в рамку на Рис. 1 верхняя грань канала показана с бóльшим увеличением.

Кроме того, на малую толщину граней/стенок указывает факт разрушения (или пластической деформации) нескольких участков коробчатой наноструктуры (обведены овалами). Разрушение произошло после изменения направления быстрого сканирования на 90° (сравните обведённые овалами участки на рисунке (б) с теми же участками на рисунке (а)). По всей видимости, жёсткости граней/стенок в направлении *y* оказалось недостаточно, чтобы противостоять силовому воздействию со стороны иглы СТМ. Здесь следует обратить внимание на то, что при первоначальном сканировании, когда быстрое направление совпадало с осью *x*, участок с нависающим краем (нижний овал), хотя и вызывал заметные сбои сканирования из-за своей механической неустойчивости, но при этом не ломался и не сгибался пластически.

Напомним, что между иглой СТМ и исследуемой поверхностью, помимо туннельного тока, регистрируемого в ходе СТМ-измерения, возникает силовое взаимодействие [7, 9, 10]. Причём, чем больше туннельный ток $I_{тун}$ (заданное значение регулируемой величины), тем при одном и том же установленном смещении $U_{тун}$ игла микроскопа ближе расположена к поверхности, и тем, в свою очередь, бóльшие силы действуют между кончиком иглы и поверхностью.

Четвёртым признаком, указывающим на малую толщину граней/стенок наноструктуры, являются специфические сбои, возникающие в ходе сканирования. Данные сбои проявляют себя в виде узких полосок шириной от одной до нескольких строк растра (см. область на Рис. 1а, расположенную над горизонтальной линией). Причём эти полоски ориентированы точно вдоль строк растра. Подобные сбои в работе микроскопа можно было бы принять за результат разрушения/модификации поверхности вследствие указанные выше сил, действующих между иглой СТМ и поверхностью, поскольку разрушение/модификация поверхности часто приводит к нестабильному сканированию. Однако при последующем сканировании тех же областей поверхности сле-

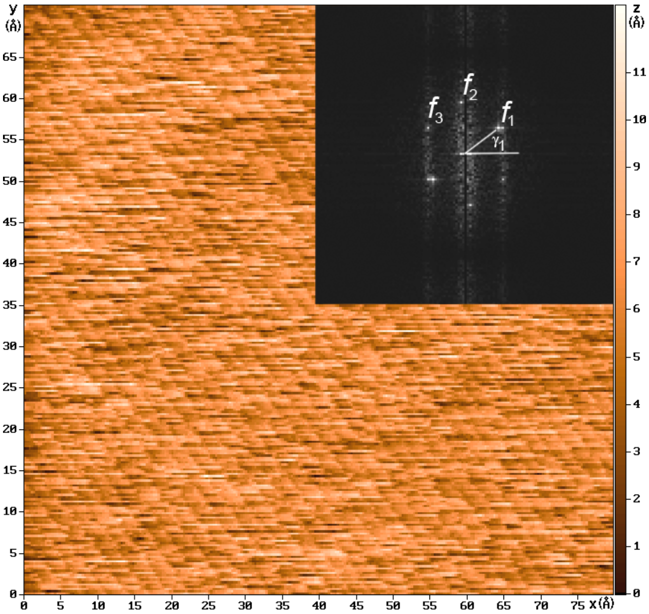


Рис. 3. Атомарное разрешение на поверхности грани канала коробчатой наноструктуры (режим постоянного тока). Направление быстрого сканирования – ось *x*. На вставке дан фурье-спектр, на котором можно наблюдать 6 типичных для графита максимумов. Шестиугольник, состоящий из 6 максимумов, сильно искажён термодрейфом и остаточными деформациями решётки. Максимумы пространственных частот: f_1=1/2.1 Å^{-1}, f_2=1/1.6 Å^{-1}, f_3=1/2.1 Å^{-1}. Направления распространения пространственных частот: γ_1=41.1°, γ_2=94.7°, γ_3=148.0°.

дов разрушения/модификации обнаружено не было, а после переключения направления быстрого сканирования с *x* на *y* сбои исчезали вообще (см. Рис. 1б).

Рассматриваемые сбои можно было бы также трактовать как проявление случайных загрязнений поверхности. Такими загрязнениями часто являются привнесённые извне загрязнения или наноразмерные обломки наноструктуры, возникающие при скалывании/сканировании [7]. Наноразмерные обломки, попадая под зонд и/или “прилипая” к зонду, вызывают неустойчивую работу микроскопа. Однако практика СТМ-измерений показывает, что наличие каких-либо загрязнений, как правило, либо не позволяет вообще достичь атомарного разрешения, либо делает сканирование с атомарным разрешением крайне неустойчивым.

Между тем, при последующем сканировании верхней грани наноструктуры с высоким увеличением (малым шагом сканирования) вблизи центра области в рамке на Рис. 2 было получено вполне устойчивое атомарное разрешение (см. Рис. 3). На Рис. 2 хорошо видно, что область уплощения грани, которая представлялась выше как единое целое, при большем увеличении оказалась состоящей из нескольких условно плоских областей, углы наклона которых немного отличаются. Границы между плоскими областями образованы местами изгиба графеновой плоскости, возникшими в ходе пластической деформации.

Принимая во внимание сказанное, природа наблюдаемых полосок может быть следующей. Если сканируемая поверхность представляет собой поверхность очень тонкой мембраны, то при движении иглы СТМ по такой поверхности оказываемые со стороны иглы силы будут вызывать её упругую деформацию (прогиб) [11, 12]. Например, под действием сил притяжения Ван-дер-Ваальса мембрана будет прогибаться в направлении к игле, что приведёт к увеличению туннельного тока. Одновременно система обратной связи микроскопа попытается скомпенсировать такое изменение тока соответствующим перемещением Z-манипулятора сканера в направлении от поверхности. В результате на полученном изображении поверхности будет наблюдаться несуществующее в реальности возрастание высоты рельефа.

Под действием сил отталкивания мембрана, напротив, будет прогибаться в направлении от иглы. Система обратной связи микроскопа, пытаясь достичь заданного значения туннельного тока, будет двигать в этом случае Z-манипулятор сканера в направлении к поверхности, тем самым ещё сильнее увеличивая деформацию мембраны. В определённый момент сила реакции со стороны мембраны возрастёт настолько, что сравняется с силой давления иглы, и туннельный ток достигнет заданного значения. В результате на полученном изображении будет наблюдаться понижение высоты рельефа, которого нет на реальной поверхности. Учитывая резкую зависимость туннельного тока от размера туннельного промежутка, указанные изменения рельефа могут оказаться достаточно сильными.

Описанный вид силового взаимодействия игла-поверхность как раз и имеет место на Рис. 1а, проявляясь в виде указанного выше сбоя. Здесь чётко видны резкие провалы рельефа (глубиной до 6 нм) и резкие подъёмы рельефа (высотой до 4 нм), в тех местах, где их, если судить по соседним строкам скана, быть не должно.

Следует отметить, что силовое взаимодействие между иглой СТМ и поверхностью может обладать гистерезисом. В этом случае силовое взаимодействие имеет неупругий характер [11], что может свидетельствовать о структурной перестройке решётки графена и/или относительном скольжении слоёв графена. Гистерезис силового взаимодействия может при определённых условиях приводить к возбуждению следящей системы микроскопа.

Таким образом, анализ полученных СТМ-изображений показывает, что грани/стенки каналов

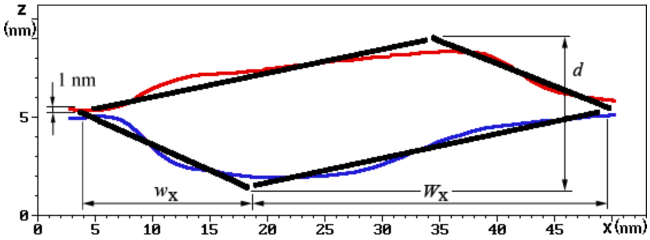


Рис. 4. Поперечный разрез “открытой” (нижний профиль) и “закрытой” (верхний профиль) частей канала коробчатой наноструктуры. Совмещение профилей показывает, что поперечное сечение обнаруженной наноструктуры по форме близко к параллелограмму. Места разрезов показаны на Рис. 1а толстыми линиями соответствующих цветов. Средняя глубина канала d=8±1 нм, средние размеры проекций ширин малой w_x=18±1 нм и большой W_x=28±1 нм граней канала.

коробчатой наноструктуры являются тонкими мембранами (наномембранами) с характерной толщиной 1 нм. Хотя измеренная толщина в 1 нм соответствует трём слоям графена (расстояние между соседними слоями графита/графена составляет 3.35 Å [13]), но, учитывая особенности способа образования стенки наноструктуры (см. расщепление на подслои в разделе 5), уширение латеральных размеров объектов при взаимодействии с боковой поверхностью иглы СТМ, а также деформированность самой наноструктуры в местах измерения толщин граней, реальная толщина граней/стенок наноструктуры может составлять пару слоёв графена или даже один слой.

Ввиду малых размеров элементов коробчатой наноструктуры, рассматриваемые мембраны имеют очень высокие частоты собственных колебаний [12, 14, 15, 16, 17], вследствие чего эти колебания не пропускаются низкочастотной следящей системой микроскопа. По тем же причинам данные мембраны не могут быть возбуждены внешними акустическими или сейсмическими колебаниями, частоты которых расположены полностью в низкочастотной области спектра.

Хорошо известно, что уже при комнатной температуре даже такие крупные образования как микромембраны и микроконсоли могут возбуждаться вследствие тепловых флуктуаций [17, 18, 19, 20]. Кроме того, собственные колебания наномембраны можно возбудить/демпфировать посредством силового воздействия иглой. Например, на краях мембран (срезах граней открытых каналов) высокочастотное возбуждение может возникать при съезде иглы с мембраны и наоборот демпфироваться в момент наезда. И в том и в другом случае во взаимодействии принимает участие боковая поверхность иглы, что выражается в заметном увеличении среднеквадратического уровня шума в точках, соответствующих краям мембран (см. Рис. 1, 2).

На Рис. 1а полые каналы КГНС ориентированы к оси x скана под углом α=62.7°, а срезы граней открытых каналов составляют с осью x угол β=143.8°. Внешний вид и анализ поперечных разрезов обнаруженных каналов показали, что графеновые грани/стенки наноструктуры не являются совершенными плоскостями [21], а каналы в сечении имеют форму близкую к параллелограмму (см. Рис. 4). Большая диагональ параллелограмма практически параллельна горизонтальной плоскости (базисной плоскости). По СТМ-сканам были приблизительно определены: средняя глубина канала d=8±1 нм и средние размеры проекций ширин малой w_x=18±1 нм и большой W_x=28±1 нм граней канала, длина канала L составляет 390 нм и более.

4. Анализ наблюдений

Поскольку рассматриваемая наноструктура выглядит как периодическая, то можно ожидать, что на её двумерном фурье-спектре должны присутствовать хорошо различимые максимумы, соответствующие наблюдаемой периодичности. Визуально, на Рис. 1а достаточно чётко просматриваются направления распространения возможных периодичностей. Эти направления определяются углами α+90°=152.7° и β-90°=53.8°. В первом из указанных направлений периодически повторяются сами каналы, во втором – срезы верхних граней, проходящие почти перпендикулярно этим каналам. Причём, угол α+90°, по-видимому, указывает на направление движения фронта скалывания. Фронтом скалывания будем называть движущуюся линию контакта липкой ленты с поверхностью графита.

Действительно, на фурье-спектре (см. Рис. 5) ожидаемые колебания имеются в наличии. В частности, хорошо различимы три максимума с пространственными периодами: f_1^{-1}=36.1 нм, f_2^{-1}=64.5 нм и f_3^{-1}=48.3 нм. Обнаруженные колебания f_1, f_2, f_3 распространяются по отношению к оси спектра x^{-1} под углами γ_1=0.0°, γ_2=48.1° и γ_3=139.5°, соответственно. Как и ожидалось, пространственный период f_3^{-1} очень близок к измеренной вручную сумме проекций ширин верхних граней w_x+W_x=46 нм. Однако направление распространения этого колебания отличается от ожидаемого более чем на 13°. Поскольку фурье-спектр даёт наилучшую оценку среднего значения пространственного периода, то далее в расчётах использовались уточнённые значения проекций

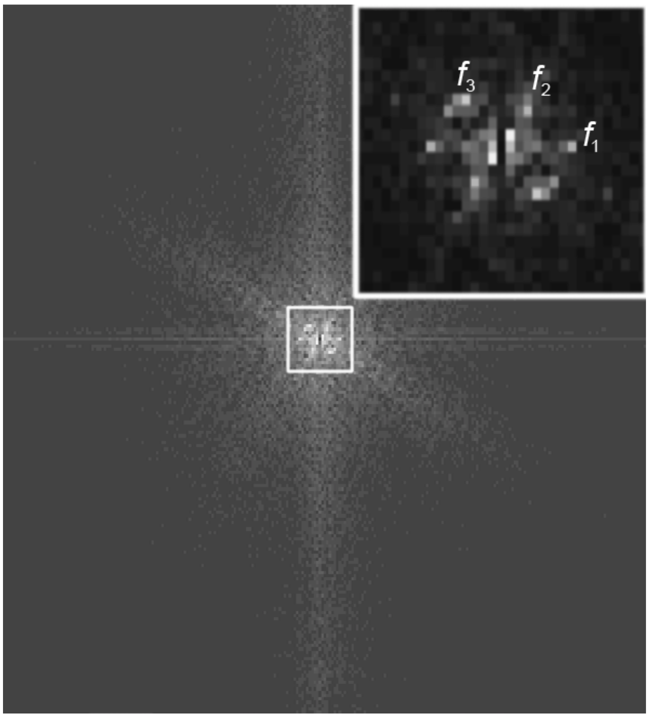


Рис. 5. Фурье-спектр коробчатой наноструктуры. Пространственные периоды наиболее сильно выраженных колебаний рельефа поверхности: f_1^{-1}=36.1 нм, f_2^{-1}=64.5 нм, f_3^{-1}=48.3 нм. Соответствующие обнаруженным периодам направления распространения колебаний: γ_1=0.0°, γ_2=48.1°, γ_3=139.5°. Для лучшей визуализации изображение спектра пронормировано в вертикальной плоскости с использованием нелинейной (логарифмической) шкалы.

ширин граней: w_x=18.9 нм, W_x=29.4 нм (к средним значениям w_x и W_x, измеренным вручную, было добавлено 0.9 нм и 1.4 нм, соответственно, так, чтобы общая ширина граней w_x+W_x численно сравнялась с найденным периодом f_3^{-1}).

Пространственный период f_2^{-1} связан с периодичностью расположения поперечных срезов верхних граней, его направление γ_2 достаточно хорошо совпало с направлением β-90°. Происхождение же пространственного периода f_1^{-1} не столь очевидно. Исходя из строго горизонтального направления γ_1 распространения этого колебания, следует предположить, что оно каким-то образом связано с движением вдоль строки растра. Однако на фурье-спектре, построенном для скана на Рис. 1б, где направление быстрого сканирования совпадает с y, частота f_1 со сравнимой амплитудой, ориентированная вдоль x^{-1}, также имеется в наличии.

По полученным размерам d, w_x, W_x вычислены ширины малой w=19.3 нм и большой W=29.7 нм граней (w/W≈2/3), а также углы параллелограмма: φ_1=19.7°, φ_2=160.3° и φ_3=12.0°. Модельное представление КГНС и её характерные размеры приведены на Рис. 6.

Необходимо отметить, что на основе имеющихся данных дать однозначное описание механизма возникновения объёмной коробчатой наноструктуры достаточно сложно. Остаётся, например, неясным – возникла ли обнаруженная наноструктура внутри тела ВОПГ при его кристаллизации, и была затем просто вскрыта (обнажена) при ручном скалывании, либо данная наноструктура образовалась непосредственно в ходе механического скалывания в поверхностном слое. Если наноструктура образовалась непосредственно в ходе скалывания, имел ли до этого момента образец ВОПГ в этой области какие-то особенности строения (например, был ли интеркалирован, содержал ли упорядоченную систему дефектов и т. п.), позволившие в момент скалывания сформироваться той наноструктуре, которую мы наблюдаем.

В контексте сказанного следует также обратить внимание на то, что возникшие на поверхности грани/стенки образовали наноструктуру, практически полностью состоящую из плоских областей. Преобладание плоских областей является ещё одним фактом в пользу того, что именно листы графена являются основным конструкционным элементом рассматриваемой наноструктуры.

В научной литературе имеется довольно много сообщений, в которых приводятся изображения сложных дислокационных картин, наблюдаемых в СТМ на поверхности ВОПГ [9, 22]. Как правило, дислокационные картины, наблюдаемые в СТМ, не регистрируются атомно-силовым микроскопом (АСМ). Данный факт указывает на то, что дислокационная картина связана с электронными свойствами образца ВОПГ и физически располагается не на поверхности, а под ней. В связи с этим возникает вопрос: не является ли наблюдаемая коробчатая наноструктура в реальности подобной дислокационной картиной?

Анализ опубликованных дислокационных картин показывает, что перепад регистрируемого рельефа по высоте в них составляет несколько ангстрем. У наблюдаемой наноструктуры перепад рельефа по высоте после исключения среднего наклона и сглаживания составляет 12-15 нм. Кроме того, внешний вид наноструктуры (форма элементов, их взаимное расположение и объёмность) не соответствует ни одной из известных в целом существенно плоских дислокационных картин. Таким образом, обнаруженная коробчатая наноструктура по перечисленным признакам не может быть признана дислокационной картиной.

Трудно сказать что-либо определённое о реальном числе образовавшихся слоёв каналов коробчатой наноструктуры, исходя только из имеющихся данных. По крайней мере, на Рис. 1 чётко различимы два слоя каналов. Самый нижний слой можно наблюдать, если двигаться вдоль диа-

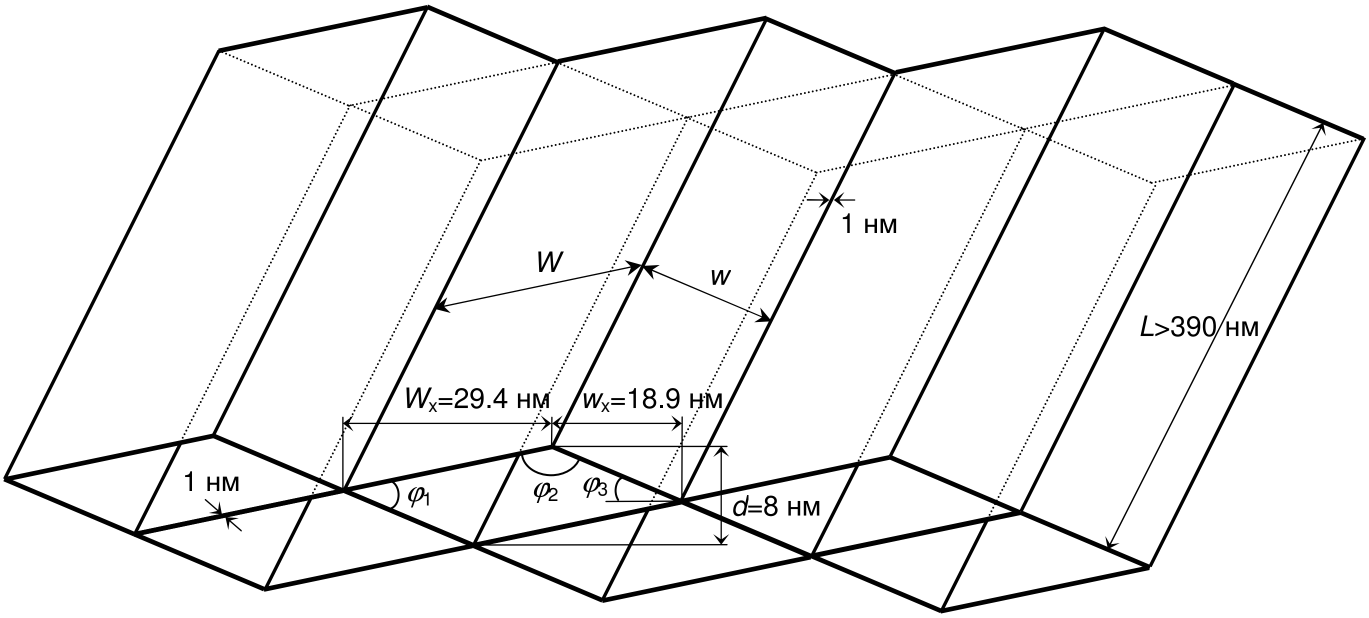


Рис. 6. Схематичное представление коробчатой наноструктуры и характерные размеры её элементов. Толщина граней/стенок каналов составляет около 1 нм. Ширина малой грани w=19.3 нм, ширина большой грани W=29.7 нм. Углы в поперечном сечении канала: φ_1=19.7°, φ_2=160.3°, φ_3=12.0°.

гонали, соединяющей верхний левый и нижний правый углы скана (красная и синяя линии разрезов). Этот слой частично открыт (синяя линии разреза). Параллельно ему в правом верхнем углу скана хорошо виден расположенный выше ещё один слой каналов, которой также частично открыт. На Рис. 6 условно показано два слоя коробчатых каналов.

Параллельно верхним граням нижнего слоя каналов в левом нижнем углу скана (см. Рис. 1) следуют находящие друг на друга два слоя графена толщиной порядка 1 нм каждый. Эти графеновые слои частично покрывают верхние грани нижнего слоя каналов. На Рис. 2 показано увеличенное изображение края одного из этих слоёв графена. Факт существования этих двух чётко различимых слоёв графена является ещё одним признаком, указывающим на малую толщину граней/стенок обнаруженной наноструктуры.

На Рис. 2 хорошо видно, что верхний слой графена сдвинут в латеральной плоскости примерно на 11 нм относительно нижележащего. Принимая во внимание профиль каналов наноструктуры, становится очевидным, что в результате латерального сдвига между слоями должно образовываться пустое пространство (см. раздел 5). Наличие пустого пространства и силы, прикладываемой со стороны иглы микроскопа к верхнему слою графена во время сканирования, может служить объяснением того, почему плоские верхние грани каналов оказались несколько деформированными.

Как уже было отмечено выше, несмотря на сильно развитую поверхность коробчатой наноструктуры и малую толщину её стенок/граней, на плоских почти горизонтальных участках граней (см. Рис. 2) удаётся получить атомарное разрешение (см. Рис. 3). На вставке Рис. 3 показан фурье-спектр поверхности, на котором хорошо различимы 6 характерных для графита/графена максимумов пространственных частот f_1=1/2.1 Å^{-1}, f_2=1/1.6 Å^{-1}, f_3=1/2.1 Å^{-1}. По пространственным частотам f определены постоянные решётки: a_1=2.1 Å, a_2=2.8 Å, a_3=2.1 Å. Найденные постоянные решётки a_1, a_2, a_3 заметно отличаются (на 15%) от постоянной решётки обычного графита a=2.46 Å [13].

Образуемый максимумами шестиугольник сильно искажён термодрейфом [23, 24, 25]. Кроме того, шестиугольник, скорее всего, искажён остаточными деформациями, которые возникли в ходе формирования структуры и её сканирования. В отсутствии каких-либо искажений рассматриваемый шестиугольник – правильный.

Чтобы на СТМ точно определить степень остаточных деформаций решётки графена, из которого образованы грани коробчатой наноструктуры, следует применить методику особенность-ориентированного сканирования (ООС) [23, 24, 25]. Отличительной чертой ООС является исключение *in situ* влияния дрейфа на результаты сканирования. Стоит также обратить внимание на тот факт, что атомарное разрешение было реально получено на поверхности тонкой мембраны, состоящей из 2-3 слоёв графена. Данный факт ещё раз подтверждает (косвенно) высокую жёсткость конструкций из графена [1-3].

По фурье-спектрам Рис. 3 были также определены направления распространения простран-

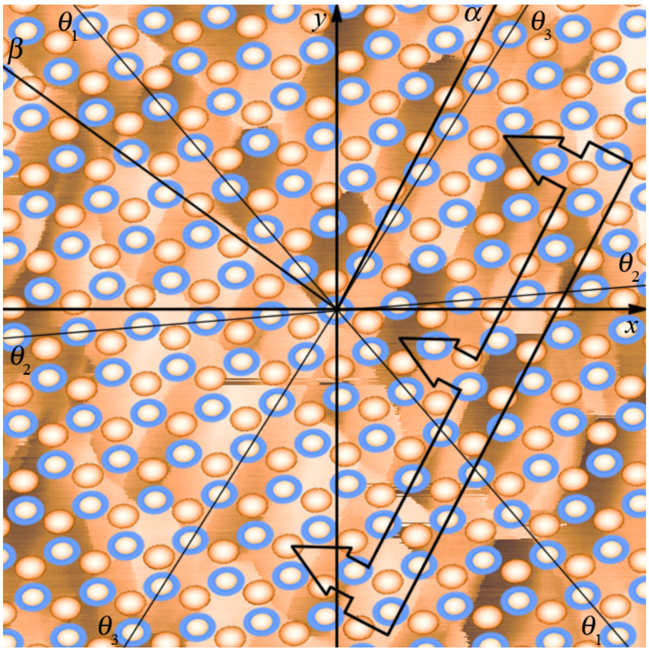


Рис. 7. Расположение коробчатой наноструктуры относительно исходной кристаллической решётки графита. Прямоугольник со стрелками показывает вероятное направление движения фронта скалывания. Обычно наблюдаемые на СТМ атомы углерода обведёны синими кружками. Атомная поверхность искажена дрейфами и деформирована.

ственных частот: γ_1=41.1°, γ_2=94.7°, γ_3=148.0°, зная которые, легко получить кристаллографические направления на поверхности грани наноструктуры: $\theta_1=\gamma_1+90°$=131.1°, $\theta_2=\gamma_2-90°$=4.7°, $\theta_3=\gamma_3-90°$=58.0° (см. Рис. 7).

Сравнивая направления α и β коробчатой наноструктуры с кристаллографическими направлениями θ на поверхности грани, можно утверждать с достаточно высокой степенью уверенности, что направление каналов наноструктуры α примерно совпадает с направлением θ_3 графеновой плоскости, а направление срезов граней каналов β примерно совпадает с направлением θ_1 графеновой плоскости [26]. Некоторое расхождение углов α и θ_3, β и θ_1 можно списать на различия в скоростях дрейфов (термодрейф + ползучесть) [24, 25], которые, скорее всего, имели место во время получения сканов, показанных на Рис. 1а и Рис. 3. Кроме того, следует также учитывать деформированность решётки грани наноструктуры. Некоторым дополнительным указанием в пользу предположения о влиянии дрейфов является то, что направления α и β отклонены в одну и ту же сторону (против часовой стрелки) от направлений θ_3 и θ_1, соответственно. Таким образом, для получения обнаруженных коробчатых наноструктур следует ориентировать фронт скалывания (см. Рис. 7) хотя бы приблизительно по одному из кристаллографических направления графита θ.

Принимая во внимание то, что найденные постоянные решётки a_1, a_2 и a_3 по величине ближе к a=2.46 Å, а не к a=1.42 Å, можно предположить, что число слоёв графена у данной грани не менее двух и расположены эти слои друг относительно друга точно так же, как и смежные слои в графите (укладка ABAB).

5. Механизм образования

Дадим качественное описание вероятного механизма образования обнаруженной КГНС. При этом будем полагать, что коробчатая наноструктура возникает в ходе механического скалывания, выполняемого посредством липкой ленты. На Рис. 8 изображён способ скалывания ВОПГ, при котором возможно появление искомой коробчатой наноструктуры. На первый взгляд способ мало отличается от существующего. Тем не менее, имеется несколько специфических особенностей, а именно:

(1) небольшой по величине (около 12°) угол скалывания φ_3, определяемый наклоном малой грани канала наноструктуры (см. Рис. 6);

(2) размещение липкой ленты на поверхности графита так, чтобы фронт скалывания оказался примерно параллелен одному из кристаллографических направлений решётки (см. Рис. 7);

(3) установка минимальной внешней скалывающей силы $\boldsymbol{F}$ и поддержание постоянного значения этой силы на протяжении всего процесса.

Проведём детальный анализ процесса скалывания. Для начала рассмотрим некоторый участок AB скалываемой поверхности малой протяжённости (десятки нанометров), непосредственно примыкающий к текущему положению фронта скалывания. Фронт скалывания проходит через точку A нормально плоскости Рис. 8. Действие внешней скалывающей силы $\boldsymbol{F}$ через липкую ленту передаётся на тонкий поверхностный слой рассматриваемого участка AB (поз. 1). Под влиянием латеральной составляющей скалывающей силы кристаллическая решётка графита на участке AB будет испытывать упругое сжатие.

Как только это сжатие достигает некоторого предельного значения, механическое состояние тонкого поверхностного слоя графита (слой условно представлен состоящим из четырёх графеновых подслоёв) на участке A′B становится неустойчивым, и этот слой, отделяясь от основного тела кристалла, начинает упруго изгибаться (поз. 2). Изгиб возникает в единственно возможном направлении – от поверхности, поскольку твёрдость графита выше твёрдости липкого слоя лен-

ты.

Одновременно с изгибом происходит горизонтальное скольжение [27, 28] фронта скалывания A→A′→A″. Из-за быстрого уменьшения сил притяжения Ван-дер-Ваальса, действующих на участке A′B между рассматриваемым слоем графита и нижележащим кристаллом, скорость скольжения фронта скалывания быстро возрастает и происходит пластическая деформация изгиба. В ходе пластической деформации образуется излом (складка) слоя графита (поз. 3). Во время пластического изгиба также происходит расщепление этого слоя на несколько более тонких (графеновых) подслоёв нанометровой толщины. На Рис. 8 условно показано расщепление на четыре графеновых подслоя. Похожее явление, но наблюдавшееся в микромасштабе, описано в работе [8].

То, что наблюдаемые наноскладки графита представляют собой плоские скаты “крыши”, а не плавно изгибающуюся поверхность, объясняется атомарной структурой поверхности и определённой ориентацией фронта скалывания по отношению к кристаллографическим направлениям этой поверхности.

Располагая ширинами малой w и большой W граней, а также их проекциями w_x и W_x, нетрудно определить смещение фронта скалывания из точки A в точку A″: $w+W-w_x-W_x=0.7$ нм, которое привело к формированию наблюдаемой складки. Реальное смещение фронта, скорее всего, было несколько больше, поскольку полученное значение соответствует состоянию складки на момент снятия скалывающего усилия (отделения липкой ленты), т. е. после некоторой неизбежной упругой релаксации складки. Обратной трансформации складки в исходную “стопку” графеновых листов не происходит, поскольку формирование складки сопровождалось неупругими процессами изгиба, расщепления на подслои и скольжения фронта скалывания из точки A′ в точку A″.

Одновременно с описанным процессом под действием вертикальной составляющей скалывающей силы ***F*** происходит окончательное отделение липкой ленты на участке A″B. Причём, отделение ленты с приклеенным к ней слоем графита происходит по границе расщепления слоёв графена в складке. Далее описанный выше процесс образования складки повторяется на новом участке AB.

Покажем теперь, как в рамках предложенной модели образования наноскладок могут возникать графеновые наноструктуры, состоящие из одного или нескольких слоёв полых каналов. Выше отмечалось, что при формировании складок слой графита в них, скорее всего, расщепляется на несколько более тонких подслоёв. Экспериментальным подтверждением этого предположения служит Рис. 1 и Рис. 2, где можно наблюдать такое расщепление непосредственно. На Рис. 1 хорошо видно, что на верхних гранях наноканалов имеется, как минимум, два расщепив-

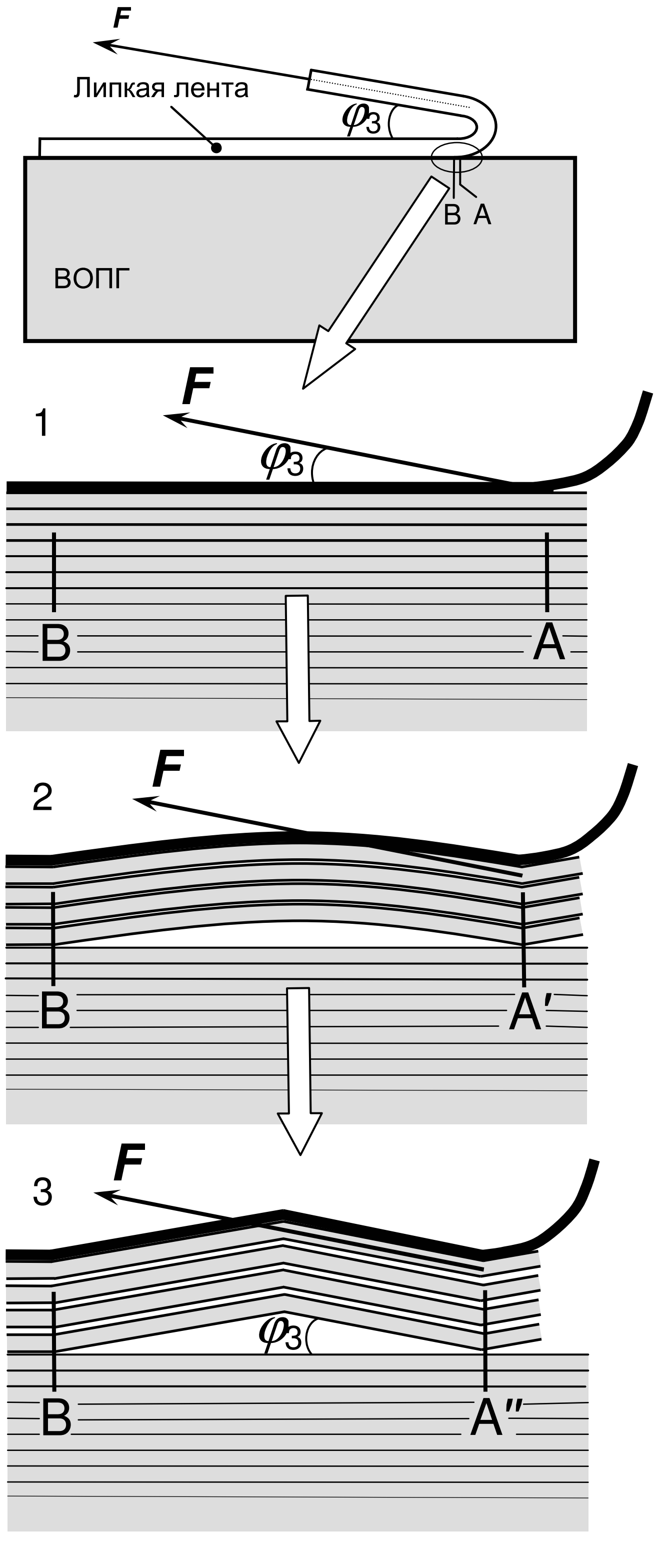


Рис. 8. Механизм образования наноскладки: поз. 1 – упругое сжатие тонкого поверхностного слоя; поз. 2 – упругий изгиб тонкого поверхностного слоя и его отделение от кристалла; поз. 3 – пластический изгиб тонкого поверхностного слоя и его расщепление на графеновые подслои. ***F*** – скалывающая сила, прикладываемая под углом φ_3 к базисной плоскости, AB=$w+W$, A″B=w_x+W_x. Пропорции между некоторыми элементами не соблюдены.

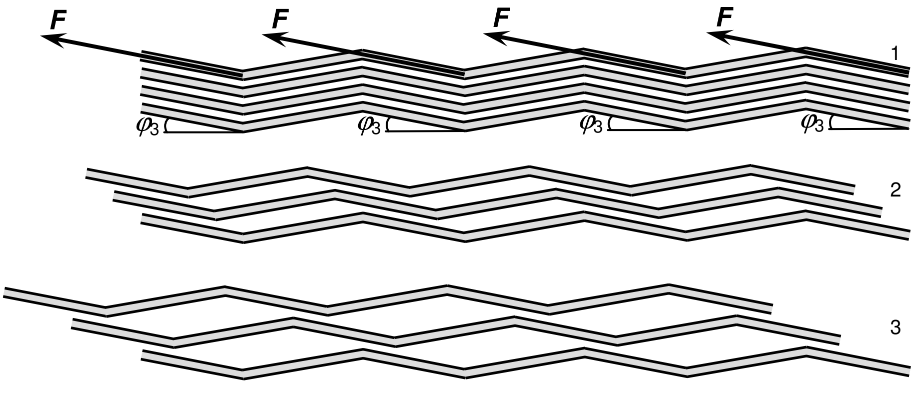


Рис. 9. Упрощённый механизм образования слоёв каналов коробчатой наноструктуры (вид в поперечном сечении). Два слоя каналов возникают из трёх расщеплённых в складках слоёв графена в ходе относительного сдвига (скольжения) этих слоёв вдоль плоскости малой грани под действием скалывающей силы ***F***. φ_3 – угол приложения силы (наклон плоскости малой грани к базисной плоскости).

шихся слоя графена. Толщина каждого слоя составляет около 1 нм.

Кроме того, слой, расположенный на верхних гранях канала, сдвинут относительно этих граней примерно на 11 нм вдоль направления, задаваемого углом α+90°. Слой, расположенный над вышеуказанным слоем, также сдвинут относительно этого слоя приблизительно на такую же величину в том же направлении. Кстати, на Рис. 7 направление движения фронта скалывания указано, именно, исходя из данного наблюдения. Имеющийся сдвиг, без сомнения, является прямым подтверждением возможности смещения в складке расщеплённых слоёв графита относительно друг друга в наноскопическом масштабе.

Таким образом, перечисленные факты свидетельствуют о том, что образование графеновой наноструктуры, состоящей из одного или нескольких слоёв каналов, может происходить в результате относительного сдвига (скольжения) расщеплённых слоёв графена в складке под действием скалывающей силы ***F***. Угол приложения силы ***F***, по всей видимости, должен определяться углом φ_3 наклона к горизонтальной плоскости (базисной плоскости графита) малой грани канала наноструктуры (см. Рис. 6).

На Рис. 9 схематично показано возникновение двухслойной КГНС в ходе относительного сдвига трёх расщеплённых слоёв графена в складках. На рисунке для простоты поперечные сечения соседних каналов в процессе скалывания увеличиваются одновременно (фактически показан конечный результат скалывания). Реальная картина отличается от представленной. В частности, сечения каналов должны становиться больше по мере приближения к ним фронта скалывания. Одиночный микроканал с четырёхугольным сечением, образованный в результате сдвига в складке слоёв графита субмикронной толщины наблюдался в работе 8.

Условие установки минимальной внешней скалывающей силы ***F*** продиктовано относительно медленным последовательным характером процессов: сжатия-изгиба поверхностного слоя графита, образования-расщепления наноскладок, относительных сдвигов слоёв графена в наноскладках. Условие поддержания постоянного значения скалывающей силы ***F*** на протяжении всего процесса призвано обеспечить одинаковость элементов формируемой коробчатой наноструктуры.

На основе предложенного механизма образования возможно изготовление не только наноканалов различных поперечных размеров (см. поз. 2 и 3 на Рис. 9), но и наноканалов с переменным поперечным сечением. Для получения наноканалов с переменным поперечным сечением нужно во время относительного сдвига слоёв помимо поступательно движения придать фронту скалывания небольшое вращательное движение вокруг оси перпендикулярной плоскости малой грани.

6. Обсуждение

Обнаруженная наноструктура сформирована в результате ряда неупругих деформаций. Максимальное относительное удлинение в момент формирования наноструктуры, по-видимому, приближалось к предельно допустимому для графена (13% для ориентации “кресло”; 20% для ориентации “зигзаг”) [11, 29, 30] или даже превышало его в некоторых местах структуры (см. дефекты структуры на Рис. 1 в виде оторванных верхних граней). Непосредственно в момент формирования коробчатой наноструктуры сильные напряжения в её элементах релаксируют через неупругие механизмы: скольжения фронта скалывания, изгиба графитовых/графеновых плоских слоёв, расщепления слоёв в складках, сдвига расщеплённых слоёв друг относительно друга, структурных перестроек в графеновом слое [30] и в самом предельном случае путём полного разрыва C-C связей. В отсутствие неупругих механизмов цельная устойчивая объёмная наноструктура, которую мы наблюдаем, не смогла бы возникнуть, поскольку после снятия внешнего воздействия, она бы просто вернулась к исходному состоянию – “стопке” графеновых листов.

6.1. Монокристаллический графит в сравнении с ВОПГ

Как было показано выше, скалывающая сила должна быть так ориентирована относительно кристаллической решётки графита, чтобы фронт скалывания оказался параллелен какому-нибудь из трёх кристаллографических направлений базисной плоскости. Проще всего добиться определённой ориентации фронта скалывания, используя вместо ВОПГ монокристаллический графит (МКГ) или Киш (Kish) графит [31, 32]. Дело в том, что макрообразец ВОПГ является поликристаллом, в котором направления нормальные к базисным плоскостям (направления *c*) у всех кристаллитов практически совпадают (угол мозаичности составляет десятые доли градуса), а остальные направления (*a* и *b*) у разных кристаллитов ориентированы друг относительно друга случайным образом. Поэтому на ВОПГ установить заранее необходимую ориентацию фронта скалывания относительно кристаллографических направлений не получится. При использовании ВОПГ остаётся уповать на случай – где-нибудь на его поверхности обязательно найдётся кристаллит с нужной ориентацией. Поэтому в случае применения ВОПГ для обнаружения искомой коробчатой наноструктуры, придётся просматривать всю область скола, проводя фактически поиск того кристаллита, для которого указанное условие ориентации фронта скалывания оказалось выполненным. Сделанный вывод означает, что на ВОПГ описанный метод получения коробчатой наноструктуры является достаточно трудоёмким в плане поиска самой приготовленной наноструктуры.

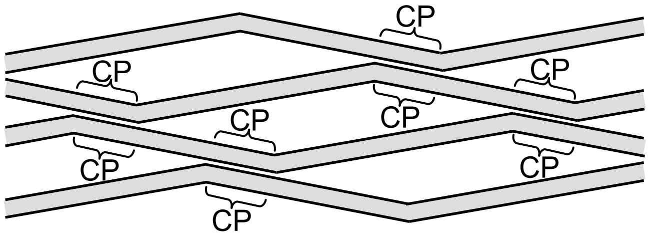


Рис. 10. Места на внутренней поверхности каналов коробчатой наноструктуры, где возможно образование муаровых сверхрешёток (обозначены буквами СР).

Редкость самопроизвольного возникновения КГНС при скалывании ВОПГ подтверждается обстоятельствами её обнаружения. Коробчатая наноструктура была найдена в ходе проведения испытаний и доводки методики распределённой калибровки сканера зондового микроскопа [25], базирующейся на ООС-подходе [23, 24]. Общая продолжительность измерений за время проведения этих работ составила более года непрерывного сканирования в автоматическом режиме. Примерно раз в сутки в новом месте образца выполнялось сканирование обзорного скана размером 2×2 мкм. Следует отметить, что при проведении распределённых калибровок собственно скалывание образца ВОПГ осуществлялось достаточно редко примерно раз в 2-3 месяца [25]. Интересно, что попутно с проводимыми измерениями удалось пронаблюдать большую часть ранее опубликованных в научной литературе структур, возникающих на поверхности ВОПГ, включая разнообразные сверхрешётки [33, 34, 35].

6.2. Муаровые сверхрешётки внутри наноканалов

Учитывая то, что коробчатая наноструктура возникает в результате относительного сдвига графеновых слоёв, можно предположить, что в области контакта этих слоёв (см. Рис. 10) могут возникать муаровые сверхрешётки [33, 34, 35]. Хотя сдвиг слоёв в КГНС происходит в целом параллельно кристаллографическому направлению графита, образующаяся муаровая картина необязательно будет представлять собой систему одномерных полос. Поскольку фронт скалывания, ориентированный под углом α, не строго параллелен кристаллографическому направлению θ_3 верхнего слоя графена (см. раздел 4, Рис. 7), то слои графена, образующие коробчатую наноструктуру, могут оказаться повёрнутыми относительно друг друга на угол порядка α-θ_3=4.7°. Таких углов вполне достаточно для возникновения двухмерной гексагональной сверхрешётки с периодом в несколько нанометров и перепадом высот до 2 нм [33, 34, 35].

Отметим, что в отличие от гексагональной муаровой картины, для возникновения которой достаточно поворота одного слоя графена относительно другого, для полосчатой муаровой картины требуется, чтобы один слой графена был растянут/сжат относительно другого слоя. Деформация контактирующих слоёв графена одновременно в направлениях *x* и *y* также приводит к созданию двумерной центрированной гексагональной сверхрешётки. Поскольку деформации растяжения/сжатия физически могут быть только малыми [29, 30], то они вызывают появление муаровых картин с большими периодами. Изменяя параметры графеновых сверхрешёток, возникающих на внутренней поверхности каналов коробчатой наноструктуры, можно модифицировать энергетический спектр электронов в этих областях [36], а также управлять адсорбционными свойствами наноканалов [34]. Кроме того, гексагональные сверхрешётки можно использовать в качестве шаблона для создания на внутренней поверхности наноканалов упорядоченных наноструктур [37].

6.3. Дополнительные способы управления формированием КГНС

Хотя рассмотренная наноструктура является в чистом виде результатом случайного неуправляемого процесса, её возникновение, по-видимому, предопределено рядом факторов, среди которых следует отметить: определённую ориентацию фронта скалывания по отношению к кристаллографическим направлениям базисной плоскости графита, определённую величину скалывающей силы, определённое соотношение её латеральной и вертикальной составляющих, а также определённое направление действия скалывающей силы по отношению к базисной плоскости.

Кроме того, создавая на и/или вблизи поверхности графита определённую картину механических напряжений/дефектов, ослабляющих связи между плоскостями графита в одних местах поверхности и усиливающих в других, процесс формирования коробчатой наноструктуры (образование складки, расщепление и сдвиг слоёв) можно попытаться сделать более управляемым. Для задания указанной картины напряжений/дефектов можно применить совокупность известных на сегодняшний день физических и/или химических методов, например, электронную/ионную бомбардировку [38, 39], интеркаляцию [32], термодеформацию подложки [40, 41], “раскрой” поверхности посредством каталитической гидрогенизация [42] или локального зондового окисления [43] и др.

6.4. Покрытие внутренней поверхности наноканалов

Из предложенного механизма образования КГНС также следует, что, если ВОПГ способен интеркалировать [32] какое-то вещество в приповерхностном слое, то при необходимости внутреннюю поверхность каналов коробчатой наноструктуры можно покрыть (модифицировать) атомарным слоем такого вещества. На первом этапе после формирования КГНС покрытие образуется, по крайней мере, на двух стенках канала. На втором этапе материал покрытия путём отжига в вакууме переносится на другие две стенки. Интеркаляция атомов, образующих диэлектрический слой, позволяет создавать наноканалы, верхняя и нижняя части которых оказываются изолированными друг от друга, вследствие чего наноканалы могут использоваться в качестве электродов (например, для приложения поперечного электрического поля [44]).

6.5. Возможные применения

Практическая значимость обнаруженного феномена состоит в том, что трёхмерные достаточно сложные полые многослойные наноструктуры из графена принципиально существуют, и их можно получать, используя в качестве заготовки исходный графит. Как известно, графен представляет особую ценность тогда, когда он, являясь тонким (буквально атомарным) слоем графита, никак не соприкасается с подложкой [16, 45]. В противном случае материал вырождается в обычную пусть и очень тонкую углеродную плёнку, которую как таковую в настоящее время можно создать уже достаточно хорошо разработанными способами молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [46, 47] или химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) [39, 48].

Важной для практического применения особенностью обнаруженной наноструктуры является то, что поперечное сечение формируемых каналов можно варьировать в широких пределах. В отличие от существующих нанопор в графене [49] нанопоры (наноканалы) КГНС расположены не перпендикулярно базисной плоскости, а параллельно ей. Причём, край открытой нанопоры (см. Рис. 1) настолько острый, что в состоянии, например, “разрешать” отдельные нуклеотидные основания молекулы ДНК при её пропускании через нанопору [49].

В перспективе КГНС могут использоваться для создания сверхчувствительных датчиков [14, 16], высокоэффективных каталитических ячеек, наноканалов микроканальных жидкостных устройств (молекулярная фильтрация, секвенирование и манипулирование ДНК) [44, 49, 50, 51], высокоэффективных теплоотводящих поверхностей, аккумуляторов с улучшенными характеристиками [50], наномеханических резонаторов [14-17], каналов умножения электронов в приборах эмиссионной наноэлектроники, сорбентов большой ёмкости для безопасного хранение водорода [52].

7. Заключение

Основные пункты исследования можно резюмировать следующим образом:

(1) На высокоориентированном пиролитическом графите после механического скалывания обнаружена ранее неизвестная 3D коробчатая графеновая наноструктура.

(2) Обнаруженная наноструктура представляет собой многослойную систему параллельных полых наноканалов, имеющих четырехугольное поперечное сечение. Характерная ширина грани наноканала составляет 25 нм, характерная толщина стенки/грани наноканала – 1 нм, длина нано-

канала – от 390 нм и более.
(3) Предложен оригинальный механизм, качественно объясняющий образование обнаруженной наноструктуры. Для разработки более детального механизма требуется более детальное исследование наноструктуры, включающее компьютерное моделирование и попытки намеренного изготовления.
(4) Выявлены приложения, где использование коробчатой графеновой наноструктуры может привести к получению новых научных результатов или улучшить характеристики существующих приборов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 16-08-00036) и Министерства образования и науки Российской Федерации (контракты 14.429.11.0002, 14.578.21.0009). Автор выражает благодарность О. Э. Ляпину за критическое прочтение рукописи и обсуждения, к. х. н. О. В. Синицыной за обсуждение дислокационных картин, к. ф.-м. н. А. Л. Гудкову, проф. Э. А. Ильичёву и доц. Е. А. Фетисову за поддержку и стимулирование работы.

Литература

[1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, Science, vol. 306, pp. 666-669, 2004.
[2] Y. Hancock, The 2010 Nobel Prize in physics – ground-breaking experiments on graphene, Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 44, no. 473001, 12 pp., 2011.
[3] A. H. Castro Neto, K. Novoselov, New directions in science and technology: two-dimensional crystals, Reports on Progress in Physics, vol. 74, no. 082501, 9 pp., 2011.
[4] E. D. Grayfer, V. G. Makotchenko, A. S. Nazarov, S.-J. Kim, V. E. Fedorov, Graphene: chemical approaches to the synthesis and modification, Russian Chemical Reviews, vol. 80, no. 8, pp. 751-770, 2011.
[5] V. Huc, N. Bendiab, N. Rosman, T. Ebbesen, C. Delacour, V. Bouchiat, Large and flat graphene flakes produced by epoxy bonding and reverse exfoliation of highly oriented pyrolytic graphite, Nanotechnology, vol. 19, no. 455601, 6 pp., 2008.
[6] Р. В. Лапшин, Наблюдение на СТМ коробчатой наноструктуры из графена, возникшей при механическом скалывании пиролитического графита, XVIII Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твёрдых тел (РЭМ-2013), стр. 386-387, Черноголовка, 3-7 июня, 2013 (www.niifp.ru/staff/lapshin/#reports).
[7] H. Chang, A. J. Bard, Observation and characterization by scanning tunneling microscopy of structures generated by cleaving highly oriented pyrolytic graphite, Langmuir, vol. 7, no. 6, pp. 1143-1153, 1991.
[8] Z. Liu, Q.-S. Zheng, J. Z. Liu, Stripe/kink microstructures formed in mechanical peeling of highly orientated pyrolytic graphite, Applied Physics Letters, vol. 96, no. 201909, 3 pp., 2010.
[9] S. R. Snyder, W. W. Gerberich, H. S. White, Scanning-tunneling-microscopy study of tip-induced transitions of dislocation-network structures on the surface of highly oriented pyrolytic graphite, Physical Review B, vol. 47, no. 16, pp. 10823-10831, 1993.
[10] A. Campbellová, P. Klapetek, M. Valtr, Tip-sample relaxation as a source of uncertainty in nanoscale scanning probe microscopy measurements, Measurement Science and Technology, vol. 20, no. 084014, 6 pp., 2009.
[11] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, Science, vol. 321, no. 5887, pp. 385-388, 2008.
[12] I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, A. M. van der Zande, P. L. McEuen, Mechanical properties of suspended graphene sheets, Journal of Vacuum Science and Technology B, vol. 25, no. 6, pp. 2558-2561, 2007.
[13] P. Trucano, R. Chen, Structure of graphite by neutron diffraction, Nature, vol. 258, pp. 136-137, 1975.
[14] C.-L. Wong, M. Annamalai, Z.-Q. Wang, M. Palaniapan, Characterization of nanomechanical graphene drum structures, Journal of Micromechanics and Microengineering, vol. 20, no. 115029, 12 pp., 2010.
[15] J. Wang, X. He, S. Kitipornchai, H. Zhang, Geometrical nonlinear free vibration of multi-layered graphene sheets, Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 44, no. 135401, 9 pp., 2011.
[16] E. W. Hill, A. Vijayaragahvan, K. Novoselov, Graphene sensors, IEEE Sensors Journal, vol. 11, no. 12, pp. 3161-3170, 2011.
[17] J. S. Bunch, A. M. van der Zande, S. S. Verbridge, I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, J. M. Parpia, H. G. Craighead, P. L. McEuen, Electromechanical resonators from graphene sheets, Science, vol. 315, no. 5811, pp. 490-493, 2007.
[18] J. L. Hutter, J. Bechhoefer, Calibration of atomic-force microscope tips, Review of Scientific Instruments, vol. 64, no. 7, pp. 1868-1873, 1993.
[19] H.-J. Butt, M. Jaschke, Calculation of thermal noise in atomic force microscopy, Nanotechnology, vol. 6, pp. 1-7, 1995.
[20] N. A. Burnham, X. Chen, C. S. Hodges, G. A. Matei, E. J. Thoreson, C. J. Roberts, M. C. Davies, S. J. B. Tendler, Comparison of calibration methods for atomic-force microscopy cantilevers, Nanotechnology, vol. 14, pp. 1-6, 2003.
[21] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, S. Roth, The structure of suspended graphene sheets, Nature, vol. 446, pp. 60-63, 2007.

[22] S. R. Snyder, T. Foecke, H. S. White, W. W. Gerberich, Imaging of stacking faults in highly oriented pyrolytic graphite using scanning tunneling microscopy, Journal of Materials Research, vol. 7, no. 2, pp. 341-344, 1992.
[23] R. V. Lapshin, Feature-oriented scanning methodology for probe microscopy and nanotechnology, Nanotechnology, vol. 15, iss. 9, pp. 1135-1151, 2004 (www.niifp.ru/staff/lapshin/#articles); R. V. Lapshin, Feature-oriented scanning probe microscopy, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, edited by H. S. Nalwa, vol. 14, pp. 105-115, American Scientific Publishers, 2011 (www.niifp.ru/staff/lapshin/#articles).
[24] R. V. Lapshin, Automatic drift elimination in probe microscope images based on techniques of counter-scanning and topography feature recognition, Measurement Science and Technology, vol. 18, iss. 3, pp. 907-927, 2007 (www.niifp.ru/staff/lapshin/#articles).
[25] R. V. Lapshin, Drift-insensitive distributed calibration of probe microscope scanner in nanometer range: Approach description (arXiv:1501.05545), Virtual mode (arXiv:1501.05726), Real mode (arXiv:1501.06679), 2015 (в процессе подготовки, www.niifp.ru/staff/lapshin/#articles).
[26] S. Neubeck, Y. M. You, Z. H. Ni, P. Blake, Z. X. Shen, A. K. Geim, K. S. Novoselov, Direct determination of the crystallographic orientation of graphene edges by atomic resolution imaging, Applied Physics Letters, vol. 97, no. 053110, 3 pp., 2010.
[27] J.-A. Ruan, B. Bhushan, Frictional behavior of highly oriented pyrolytic graphite, Journal of Applied Physics, vol. 76, no. 12, pp. 8117-8120, 1994.
[28] Z. Liu, S.-M. Zhang, J.-R. Yang, J. Z. Liu, Y.-L. Yang, Q.-S. Zheng, Interlayer shear strength of single crystalline graphite, Acta Mechanica Sinica, vol. 28, no. 4, pp. 978-982, 2012.
[29] H. Zhao, K. Min, N. R. Aluru, Size and chirality dependent elastic properties of graphene nanoribbons under uniaxial tension, Nano Letters, vol. 9, no. 8, pp. 3012-3015, 2009.
[30] M. Topsakal, S. Ciraci, Elastic and plastic deformation of graphene, silicene, and boron nitride honeycomb nanoribbons under uniaxial tension: A first-principles density-functional theory study, Physical Review B, vol. 81, no. 024107, 6 pp., 2010.
[31] Z. Wang, M. Moskovits, P. Rowntree, STM study of single-crystal graphite, Ultramicroscopy, vol. 45, pp. 337-343, 1992.
[32] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Intercalation compounds of graphite, Advances in Physics, vol. 51, no. 1, pp. 1-186, 2002.
[33] M. Kuwabara, D. R. Clarke, D. A. Smith, Anomalous superperiodicity in scanning tunneling microscope images of graphite, Applied Physics Letters, vol. 56, iss. 24, pp. 2396-2398, 1990.
[34] W.-T. Pong, C. Durkan, A review and outlook for an anomaly of scanning tunnelling microscopy (STM): superlattices on graphite, Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 38, pp. R329-R355, 2005.
[35] Р. В. Лапшин, Наблюдение гексагональной сверхструктуры на пиролитическом графите методом особенность-ориентированной сканирующей туннельной микроскопии, XXV Российская конференция по электронной микроскопии (РКЭМ-2014), том 1, стр. 316-317, Черноголовка, 2-6 июня, 2014 (www.niifp.ru/staff/lapshin/#reports).
[36] L. A. Ponomarenko, R. V. Gorbachev, G. L. Yu, D. C. Elias, R. Jalil, A. A. Patel, A. Mishchenko, A. S. Mayorov, C. R. Woods, J. R. Wallbank, M. Mucha-Kruczynski, B. A. Piot, M. Potemski, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, F. Guinea, V. I. Fal'ko, A. K. Geim, Cloning of Dirac fermions in graphene superlattices, Nature, vol. 497, pp. 594–597, 2013.
[37] A. T. N'Diaye, S. Bleikamp, P. J. Feibelman, T. Michely, Two-dimensional Ir cluster lattice on a graphene moiré on Ir(111), Physical Review Letters, vol. 97, no. 215501, 4 pp., 2006.
[38] D. C. Bell, M. C. Lemme, L. A. Stern, J. R. Williams, C. M. Marcus, Precision cutting and patterning of graphene with helium ions, Nanotechnology, vol. 20, no. 455301, 5 pp, 2009.
[39] H. Terrones, R. Lv, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, The role of defects and doping in 2D graphene sheets and 1D nanoribbons, Reports on Progress in Physics, vol. 75, no. 062501, 30 pp, 2012.
[40] W. Bao, F. Miao, Z. Chen, H. Zhang, W. Jang, C. Dames, C. N. Lau, Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes, Nature Nanotechnology, vol. 4, pp. 562-566, 2009.
[41] N. Liu, Z. Pan, L. Fu, C. Zhang, B. Dai, Z. Liu, The origin of wrinkles on transferred graphene, Nano Research, vol. 4, iss. 10, pp. 996-1004, 2011.
[42] L. Ci, Z. Xu, L. Wang, W. Gao, F. Ding, K. F. Kelly, B. I. Yakobson, P. M. Ajayan, Controlled nanocutting of graphene, Nano Research, vol. 1, pp. 116-122, 2008.
[43] Y.-S. Choi, X. Wu, D.-W. Lee, Selective nano-patterning of graphene using a heated atomic force microscope tip, Review of Scientific Instruments, vol. 85, no. 045002, 9 pp., 2014.
[44] B. Luan, C. Wang, A. Royyuru, G. Stolovitzky, Controlling the motion of DNA in a nanochannel with transversal alternating electric voltages, Nanotechnology, vol. 25, no. 265101, 7 pp., 2014.
[45] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, Solid State Communications, vol. 146, pp. 351-355, 2008.
[46] P. W. Sutter, J.-I. Flege, E. A. Sutter, Epitaxial graphene on ruthenium, Nature Materials, vol. 7, pp. 406-411, 2008.
[47] F. Maeda, H. Hibino, Molecular beam epitaxial growth of graphene and ridge-structure networks of graphene, Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 44, no. 435305, 9 pp., 2011.
[48] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, B. H. Hong, Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, Nature, vol. 457, pp. 706-710, 2009.

[49] G. F. Schneider, S. W. Kowalczyk, V. E. Calado, G. Pandraud, H. W. Zandbergen, L. M. K. Vandersypen, C. Dekker, DNA translocation through graphene nanopores, Nano Letters, vol. 10, pp. 3163-3167, 2010.
[50] W. Guan, S. X. Li, M. A. Reed, Voltage gated ion and molecule transport in engineered nanochannels: theory, fabrication and applications, Nanotechnology, vol. 25, no. 122001, 19 pp., 2014.
[51] W. Reisner, J. N. Pedersen, R. H. Austin, DNA confinement in nanochannels: physics and biological applications, Reports on Progress in Physics, vol. 75, no. 106601, 34 pp., 2012.
[52] K. Spyrou, D. Gournis, P. Rudolf, Hydrogen storage in graphene-based materials: efforts towards enhanced hydrogen absorption, Journal of Solid State Science and Technology, vol. 2, no. 10, pp. M3160-M3169, 2013.

